

от ПН-640 к ПН-1010. Хотя, согласно [3], фракции близки между собой по характеру и плотности упаковки макромолекул, нельзя исключать возрастание межмолекулярного взаимодействия при увеличении \bar{M}_n фракции. Поэтому можно предположить, что более сильное в ПН-1010 по сравнению с ПН-640 межмолекулярное взаимодействие увеличивает «эффективный» размер областей сопряжения. Соседние молекулы олигомера в этом случае можно рассматривать как единую колебательную систему с возросшим числом низкочастотных акустических фононов, обменивающихся энергией с квантами электромагнитного излучения. Именно увеличением числа таких фононов, с нашей точки зрения, можно объяснить наблюдаемый экспериментально рост скорости спин-решеточной релаксации в ПН-1010 по сравнению с ПН-640.

При некоторой достаточно большой длине макромолекул возросшее межмолекулярное взаимодействие, по всей вероятности, может привести к появлению корреляции продольных смещений атомов различных макромолекул, что, согласно [1], ведет к увеличению времени T_1 , а также к расширению температурного диапазона прямых процессов $T_1^{-1} \sim T$. С этими выводами качественно согласуются наблюдаемые нами экспериментально изменения температурной зависимости $T_1^{-1}(T)$ при переходе от ПН-1010 к более высокомолекулярной фракции ПН-1300 (рис. 2). Ослабление зависимости $T_1^{-1}(T)$ для ПН-1300 при температурах ниже 4,2 К может быть связано с протеканием в этом образце недостаточно изученных пока процессов кросс-релаксации.

Таким образом, полученные в работе экспериментальные данные свидетельствуют о принципиальном влиянии степени структурной упорядоченности, а также длины цепи сопряжения на характер процессов электронной спин-решеточной релаксации в олигомерах с сопряженными связями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фаткуллин Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 11, с. 816.
2. Курзин С. П., Тарасов Б. Г., Фаткуллин Н. Ф., Асеева Р. М. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 1, с. 117.
3. Григоровская В. А., Басин В. Е., Любченко Л. С., Хакимова Д. К., Черепанова Е. С., Берлин А. А. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 11, с. 2590.
4. Берлин А. А. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 2, с. 276.
5. Берлин А. А. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 11, с. 2429.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила в редакцию
28.VI.1984

УДК 541.64:536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СОВМЕСТИМОСТЬ ДИБУТИЛОВОГО ЭФИРА ПОЛИПРОПИЛЕНГЛИКОЛЬАДИПИНАТА С ПОЛИВИНИЛХЛОРИДОМ

**Овчинников Е. Ю., Рабинович И. Б., Мосеева Е. М.,
Кирьянов К. В.**

Дибутиловый эфир полипропиленгликольадипината (ППА) относится к низкомолекулярным полиэфирным пластификаторам ПВХ, которые применяют обычно в качестве вторичных ввиду их плохой совместимости (растворимости) с полимером. Однако имеются некоторые данные, указывающие на хорошую совместимость ППА с ПВХ [1, 2] и низкую критическую температуру T_{cr} их взаимного растворения [1–3].

Поэтому важно точно определить термодинамическую совместимость указанного пластификатора с ПВХ.

Для этой цели применен расчет методом термодинамических потенциалов, основанный на калориметрических данных [4].

В этом методе изменение энтропии системы в процессе смешения ППА с ПВХ в расчете на 1 г смеси вычисляли по уравнению

$$\Delta S_{cm}^{\circ}(T) = S_{cm}^{\circ}(T) - w_1 S_1^{\circ}(T) - w_2 S_2^{\circ}(T), \quad (1)$$

где S_{cm}° , S_1° , S_2° – удельная энтропия смесевого образца, полимера и пластификатора соответственно; w_1 и w_2 – весовые доли полимера и пластификатора в смеси. При этом энтропию индивидуальных компонентов и смесей разного состава рассчитывали из данных об их теплоемкости C_p° , изученной в широком интервале температур

$$S^{\circ}(T) = S^{\circ}(0) + \int_0^T C_p^{\circ} d \ln T \quad (2)$$

Величины $S^{\circ}(0)$ оценивали по конфигурационной энтропии, приближенно рассчитанной по формуле Гиббса – ДиМарцио [5]. Однако слагаемое $\Delta S_{cm}^{\circ}(0)$ величины $\Delta S_{cm}^{\circ}(T)$ оказалось в пределах ошибки расчета (~5%) и поэтому не учитывалось.

Энталпию смешения при 300 К [$\Delta H_{cm}^{\circ}(300)$] во всей области состава компонентов вычисляли на основе закона Гесса по экспериментально измеренным энталпиям процессов растворения ПВХ, ППА и их смесей в ТГФ при 300 К. Пересчет ΔH_{cm}° к другой температуре проводили по формуле Кирхгоффа с использованием данных о $C_p^{\circ} = f(T)$ индивидуальных компонентов и их смесей.

Изменение функции Гиббса процесса смешения ППА с ПВХ находили по уравнению

$$\Delta G_{cm}^{\circ}(T) = \Delta H_{cm}^{\circ}(T) - T \Delta S_{cm}^{\circ}(T) \quad (3)$$

Изменение химического потенциала пластификатора в указанном процессе рассчитывали по формуле

$$\Delta \mu_2^{\circ} = \left[\frac{\partial (\Delta G_{cm}^{\circ})}{\partial n_2} \right]_{n_1=i, T, p}, \quad (4)$$

где ΔG_{cm}° – изменение функции Гиббса при смешении в расчете на 1 г полимера; n_1 – количество граммов полимера, а n_2 – количество граммов пластификатора, приходящееся на 1 г полимера.

Концентрация, когда $\Delta \mu_2^{\circ} = 0$, соответствует растворимости (совместимости) пластификатора в полимере при температуре, для которой проводили расчет. Эту величину находили по кривой $\Delta \mu_2^{\circ} = f(n_2)$.

Для исследования использовали ПВХ марки С-70 (ГОСТ-14332-69; константа Фикентчера К-72). Термодинамические свойства суспензионного ПВХ, использованные при расчетах, подробно описаны в работе [6]. (Полученные нами значения теплоемкости ПВХ совпадали с данными работы [6] в пределах 0,5%.) Характеристики использованного ППА¹: $M=816$, плотность при 298 К 1085 кг/м³, вязкость при 298 450 МПа·с, кислотное число <2 мг КОН/г; гидроксильное число <0,3%.

Данные о его термодинамических свойствах в области 12–300 К содержатся в работе [7].

Смеси ПВХ с ППА готовили вальцево-прессовым способом по общепринятой методике. Все образцы перед измерениями отжигали и выдерживали при комнатной температуре не менее месяца.

Теплоемкость смесей ПВХ с ППА в интервале 80–300 К измеряли в вакуумном адиабатическом калориметре с погрешностью <0,2%. Аппаратура и методика эксперимента подробно описаны в работе [8]. Энталпии растворения ПВХ, ППА и их смесей в ТГФ при 300 К определяли в дифференциальном автоматическом микрокалориметре ДАК-1-1.

На рис. 1 представлены температурные зависимости теплоемкости смесей ПВХ с ППА в интервале 80–300 К. На кривых $C_p^{\circ} = f(T)$ смесей проявился только один физический переход – расстеклование, температура T_c которого с увеличением содержания ППА в смеси монотонно уменьшается (рис. 2).

Для расчета термодинамических функций смесей ПВХ – ППА теплоемкость экстраполировали от 80 к 0 К аналитически по методу Келли –

¹ Синтезирован в НПО «Пластмассы».

Паркса [9] с использованием данных о теплоемкости ПВХ и ППА, изученной от температуры жидкого гелия в работах [6, 7]. Для дальнейших расчетов были построены изотермы теплоемкости, и по ним ее значения табулировали в зависимости от температуры и концентрации.

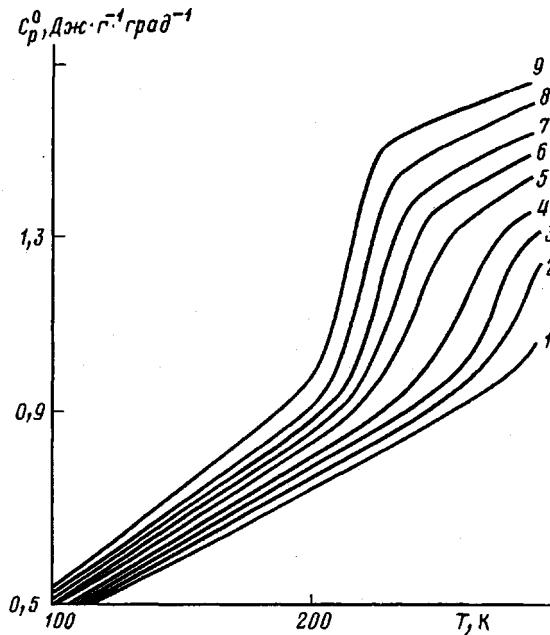


Рис. 1. Температурные зависимости теплоемкости смесей ПВХ – ППА, содержащих 10,6 (1); 16,7 (2); 22,3 (3); 28,6 (4); 37,5 (5); 44,4 (6); 51,1 (7); 60,4 (8); 72,2 вес.% ППА (9)

Численным интегрированием зависимости $C_p^0 = f(\ln T)$ по формуле (2) выполнили расчеты функции $S^\circ(T) - S^\circ(0)$ в интервале 0–300 К для смесей с разным содержанием пластификатора с шагом 10 вес.%. По уравнению (1) в приближении $\Delta S_{\text{см}}^\circ(0)=0$ рассчитали $\Delta S_{\text{см}}^\circ$ ППА с ПВХ для 250 и 300 К. Результаты приведены на рис. 3. На том же рисунке представлены данные о $\Delta H_{\text{см}}^\circ$, рассчитанные, как описано выше.

Концентрационная зависимость $\Delta G_{\text{см}}^\circ$ в расчете на 1 г полимера (рис. 4, а) и рассчитанная по ней графическим дифференцированием кривая $\Delta \mu_2^\circ = f(n_2)$ (рис. 4, б) четко показывают предел растворимости (совместимости) ППА в ПВХ (величина $\Delta G_{\text{см}}^\circ$ выходит на плато, а $\Delta \mu_2^\circ$ соответственно становится равным нулю). При 300 К с ПВХ совмещается 45 ± 3 , а при 250 К – 44 ± 3 вес.% ППА (6,0 и 5,8 мол.% соответственно).

Проведенный расчет совместимости позволил построить часть кривой фазового равновесия в системе ПВХ – ППА (кривая BD , рис. 2), отделяющей область раствора ППА в ПВХ от области сосуществования двух фаз. Верхняя часть кривой фазового равновесия той же системы получена интерференционным микрометодом в работе [2]. Под указанной кривой система ПВХ – ППА существует в студнеобразном состоянии, при этом одна фаза микрогетерогенно распределена в матрице другой. Вероятно, это является причиной проявления лишь одной T_c в двухфазной системе (рис. 2, линия BC).

Интересны кривые $T\Delta S_{\text{см}}^\circ = f(w_2)$ в расчете на 1 г смеси. Видно, что энтропийная составляющая функции Гиббса смешения в зависимости от температуры и состава имеет разный знак. Изотерма энтропии сме-

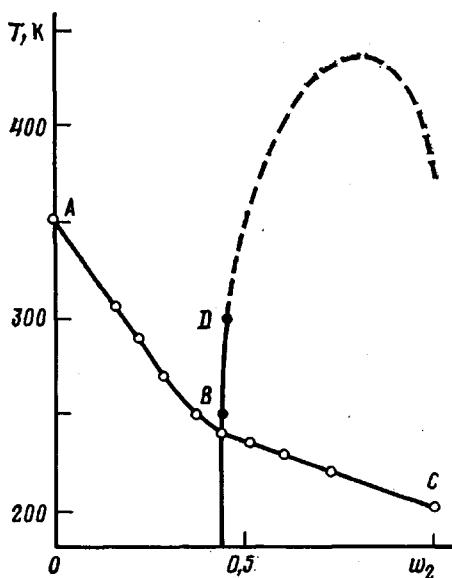


Рис. 2

Рис. 2. Диаграмма физических состояний системы ПВХ – ППА. Сплошная линия AC – зависимость $T_c = f(w_2)$, штриховая – данные из работы [2]

Рис. 3. Зависимости энтропии (1, 2) и энталпии смешения (3, 4) ПВХ с ППА от содержания пластификатора в смеси при 250 (2, 4) и 300 К (1, 3)

шения для 300 К имеет S-образный вид. Такой ход кривой зависимости $T\Delta S_{cm}^0 = f(w_2)$ можно объяснить тем, что величина ΔS_{cm}^0 (без учета комбинаториальной составляющей – она всегда положительна) определяется двумя факторами, один из которых дает положительный вклад в нее, а другой – отрицательный. Первый фактор способствует увеличению энтропии за счет уменьшения межмолекулярного взаимодействия в полимере и увеличения подвижности цепей при введении в него пласти-

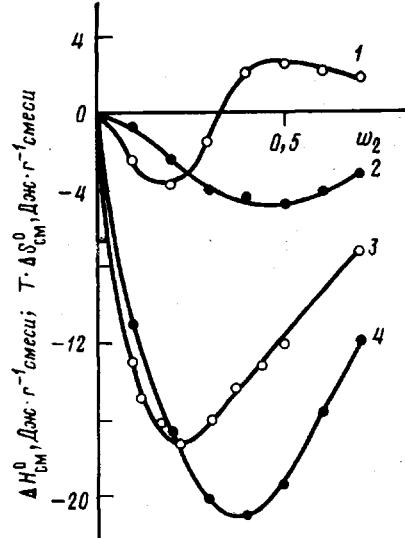


Рис. 3

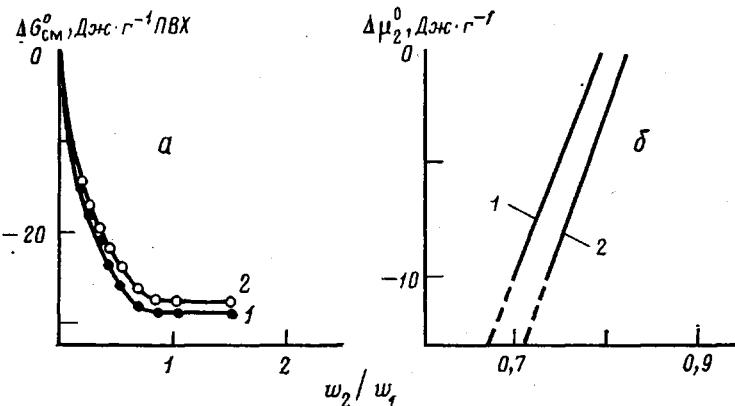


Рис. 4. Зависимости функции Гиббса смешения ПВХ с ППА от содержания ППА в смеси (а) и изменения химического потенциала ППА при увеличении его концентрации в смеси (б) при 250 (1) и 300 К (2)

фикатора. Второй способствует уменьшению энтропии ввиду сольватации пластификатором полимерных цепей и некоторого упорядочения структуры пластифицированного ПВХ [10]. Соотношение указанных вкладов в ΔS_{cm}^0 зависит от температуры и состава смеси. В областях

температуры и состава, где пластифицированный ПВХ высокоэластичен, первый фактор преобладает, и ΔS_{cm}° положительна. В пределах же стеклообразного состояния смеси роль его незначительна, и ΔS_{cm}° определяется вторым фактором, так что она отрицательна.

Картины энталпии и энтропии смешения, качественно аналогичные описанным, получены для системы ПВХ — диоктиладипинат [11], что указывает на сходство термодинамических характеристик процессов пластификации ПВХ полиэфирным и диэфирным пластификаторами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Барштейн Р. С., Ермолаев Г. С. Пласт. массы, 1970, № 10, с. 47.
2. Мойса Ю. И., Барштейн Р. С. Пласт. массы, 1983, № 1, с. 52.
3. Волченко В. В., Барштейн Р. С. Пласт. массы, 1974, № 9, с. 62.
4. Rabinovich I. B., Machalov A. N., Tsvetkova L. Ya., Khlyustova T. B., Moseyeva Ye. M., Maslova V. A. Acta Polymérica, 1983, B, 34, № 8, S. 482.
5. Gibbs J. H., DiMarzio E. A. J. Chem. Phys., 1958, v. 29, № 3, p. 373.
6. Chag S. S. J. Res. Natl. Bur. Stand., 1977, v. 82, № 1, p. 9.
7. Овчинников Е. Ю., Барштейн Р. С. В кн.: Термодинамика органических соединений. Межвуз. сб. Изд-во Горьк. ун-та, 1982, с. 103.
8. Лебедев Б. В., Литягов В. Я. Термодинамика органических соединений. Межвуз. сб. Изд-во Горьк. ун-та, 1976, с. 89.
9. Паркс Г., Хаффман Г. Свободные энергии органических соединений. М.: ОНТИ, 1936, с. 215.
10. Штаркман Б. П. Пластификация поливинилхлорида. М.: Химия, 1975. 248 с.
11. Овчинников Е. Ю., Мосеева Е. М., Кирьянов К. В., Рабинович И. Б. Рукопись деп. в ОНИИХЭХИМ. Черкассы. Деп. № 625хп—Д83 — Опубл. в Б. У. ВИНТИ, 1983, № 10, с. 122.

Научно-исследовательский институт
химии при Горьковском государственном
университете им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
29.VI.1984

УДК 541.64:542.952

ОСОБЕННОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МОНОМЕРНОЙ СОЛИ N,N-ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТА С α -ХЛОРМЕТИЛНАФТАЛИНОМ

Сабиров Б. Т., Исмаилов И. И., Джалилов А. Т.

Радикальная полимеризация мономеров, содержащих ионогенные группы, характеризуется рядом особенностей, существенно отличающихся от классических закономерностей радикальной полимеризации [1—4].

В настоящей работе впервые исследована радикальная полимеризация новой мономерной четвертичной аммониевой соли N,N-диметиламиноэтилметакрилата с α -хлорметилнафталином (I) в присутствии ДАК в среде этилового спирта при относительно невысоких температурах (293—313 К).

Известно [1, 3], что при полимеризации аминалкиловых эфиров ненасыщенных кислот более эффективными инициаторами являются азосоединения, чем и объясняется выбор ДАК в качестве инициатора.

И синтезировали по методике [1]. ДАК перед употреблением трижды перекристаллизовывалась из раствора этанола, т. пл. 374 К. Кинетику полимеризации изучали дилатометрическим методом, исключающим доступ кислорода воздуха. Полимеры осаждали из раствора ацетоном.